

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03. 8. 2004

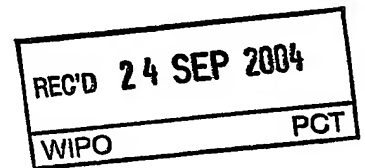
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 7 2 5 9 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 2 5 9 3]

出 願 人
Applicant(s): 江崎グリコ株式会社
三和澱粉工業株式会社

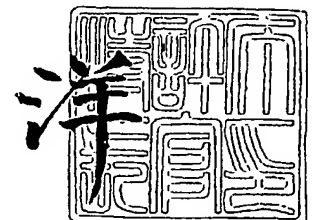


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 PH15-037
【提出日】 平成15年 7月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市北区日の峰 4 - 7 - 1 6
 【氏名】 鷹羽 武史
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市朝日町 1 3 - 8 - 4 0 6
 【氏名】 藤井 和俊
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市五月が丘東 8 番 C - 5 1 2
 【氏名】 栗木 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県大和高田市幸町 6 - 3 - 7 1 8
 【氏名】 工藤 謙一
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県北葛城郡広陵町馬見南 2 - 6 - 3
 【氏名】 和田 守
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県宇陀郡榛原町天満台西 2 - 1 5 - 6
 【氏名】 砂子 道弘
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県香芝市真美ヶ丘 5 丁目 1 7 - 1
 【氏名】 高原 純一
【特許出願人】
 【識別番号】 000000228
 【氏名又は名称】 江崎グニコ株式会社
 【代表者】 江崎 勝久
【特許出願人】
 【識別番号】 591173213
 【氏名又は名称】 三和澱粉工業株式会社
 【代表者】 森本 俊一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 032469
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物を含有する、成型物であって、

低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が 180 以上 620 未満であって分散度が 1.25 以下であり、

該高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が 620 以上 37000 未満であって分散度が 1.25 以下である、成型物。

【請求項 2】

前記 $\alpha-1$, 4-グルカンが、酵素合成 $\alpha-1$, 4-グルカンである、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 3】

前記 $\alpha-1$, 4-グルカン修飾物の修飾が、エステル化、エーテル化および架橋からなる群より選択される化学修飾である、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 4】

前記高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比が、99:1~25:75 である、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 5】

前記高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比が、99:1~50:50 である、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 6】

前記高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比が、99:1~75:25 である、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 7】

前記成型物が、フィルム、シート、繊維またはその他の成型物である、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 8】

前記成型物が、ハードカプセル、ソフトカプセルまたはシームレスカプセルである、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 9】

前記成型物が、塗料、皮膜である、請求項 1 に記載の成型物。

【請求項 10】

前記成型物が、食品または食品添加物である、請求項 1 に記載の成型物

【請求項 11】

前記成型物が、動物用飼料である、請求項 1 に記載の成型物

【請求項 12】

低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物を含有する液体に対し、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物を添加することにより、当該液体をゲル化させることを特徴とする、成型物の製造方法。

【請求項 13】

低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物とともに含有する高温に保持された流動性液体を、冷却することによりゲル化させることを特徴とする、成型物の製造方法。

【請求項 14】

低分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物をともに含有するアルカリ性の流動性液体を、中和することによりゲル化させることを特徴とする、成型物の製造方法。

【請求項 15】

前記 $\alpha-1, 4$ -グルカンが、酵素合成 $\alpha-1, 4$ -グルカンである、請求項 12 から 14 に記載の成型物の製造方法。

【請求項 16】

前記 $\alpha-1, 4$ -グルカン修飾物の修飾が、エステル化、エーテル化および架橋からなる群より選択される化学修飾である、請求項 12 から 14 に記載の成型物の製造方法。

【請求項 17】

前記高分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物との成型物における重量比が、99:1~25:75である、請求項 12 から 14 に記載の成型物の製造方法。

【請求項 18】

前記高分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物との成型物における重量比が、99:1~50:50である、請求項 12 から 14 に記載の成型物の製造方法。

【請求項 19】

前記高分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1, 4$ -グルカンまたはその修飾物との成型物における重量比が、99:1~75:25である、請求項 12 から 14 に記載の成型物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】成型物

【技術分野】

【0001】

本発明は、 α -1, 4-グルカンからなる、生分解性に優れた成型物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

石油を原料とする合成高分子は、生産量が膨大にもかかわらず自然環境下で分解しないこと、及び焼却時に有毒ガスを発生することなどから廃棄処理が大きな社会問題になっている。また、石油系プラスチック、たとえば、ポリスチレンやポリカーボネートなどは環境ホルモンの含有が指摘され人類の生存に懸念を投げかけている。その他のプラスチックにおいても含有されるオリゴマーの人体に対する影響が危惧されている。

【0003】

さらに、石油資源枯渇後の資源エネルギー対策や炭酸ガスゼロ・エミッションシステム構築の観点から、農産物、特に澱粉原料からの石油系プラスチック代替製品の開発が重要視されている。

【0004】

そこで、近年、石油原料の高分子材料に替わるものとして、人体にやさしく自然環境を破壊しない再生循環型資源である澱粉や木材等から製造された高分子材料が開発されている。これらの製品は人体に対する安全性に関して長い使用実績がある。また、土壤中に埋蔵することにより細菌や微生物により分解される特性を有している。

【0005】

澱粉を原料とした製品としては、澱粉を適当な水分下に押出發泡したバラ状緩衝材や澱粉スラリーを加熱發泡し、成形したトレーやカップなどが開発されている。しかし、通常の澱粉製品は耐水性や強度特性が石油原料の合成高分子に比較して劣る。そこで、澱粉単独でフィルムやシート、成型品として使用できない場合には、澱粉を他の生分解性を備えた合成系のプラスチックとブレンドした製品が開発されているが工業製品として満足できるものはない。市販の石油原料のプラスチックに対抗できる澱粉製品の開発が待望されている。

【0006】

しかし、従来の澱粉製品には、次のような問題点が指摘されている。

(a) 天然澱粉は通常アミロース（グルコースが直鎖状に結合した構造のポリマー）とアミロペクチン（アミロースに枝別れが生じた房状のポリマー）の両方の混合体からなり、直鎖状のアミロースは加工性、フィルム特性、成形性において合成プラスチックに匹敵する特性を備えているが、アミロペクチンは強度特性においてより劣った性能を示す。従って、混合体である天然澱粉は、強度特性において不十分である。

(b) 天然の澱粉は、アミロース含有量が多いハイアミロースコーンスターチでもアミロース含有量は約70%以下、普通種のコーンスターチでは25%程度である。したがって、天然澱粉をそのまま利用すると性質の劣ったものになる。

(c) 天然の澱粉から、アミロースを分離抽出することは可能であるが、その操作は煩雑で、収率も低く、工業的製法にはなりえない。

(d) 天然澱粉に含まれるアミロースは、通常、分子量が数万から数十万Daと低い。たとえばコーンスターチのアミロースは約25万Da、馬鈴薯澱粉のそれは約49万Daである。低分子量のアミロースは老化しやすく、機械強度も低いことはよく知られている。したがって、天然物から分離生成したとしても市販プラスチック代替に使用できる特性を備えていない。

(e) 天然澱粉に含まれるアミロースは、通常分子量分布（ M_w/M_n ）が1.3以上と広い。広い分子量分布のアミロースから作られた製品は、強度特性や加工性が劣る。

(f) 天然澱粉に含まれるアミロースは、僅かな分岐構造を持っている。そのため結晶の

核生成速度が速く、結晶化が起こり易い。その結果、フィルムやシートなどの組織を不均一構造にし、透明性と力学強度を低下する。

(g) 天然澱粉に含まれるアミロースは、130℃熱水には溶解するが、前記(d)、(e)及び(f)項の原因により、温度が低下すると沈殿が生じ糊液は白濁する。したがって、成型品は不均一構造になり、加工性が劣り、製品も不透明、強度の低いものになる。

(h) 天然澱粉に含まれるアミロースは、ジメチルスルホオキシドやジメチルホルムアミドのような溶剤には溶解するが、通常、水のような安価な溶剤には溶解しない。したがって、天然澱粉に含まれるアミロースの使用は溶剤回収などプロセスが複雑になり経済性の面からも工業的製法とはいえない。また、アミロースの高分子特性を改良するため各種化学修飾を加える上においても適当な溶剤の存在しないことは致命的である。

(i) 天然澱粉の高分子特性を改良するため、澱粉分子鎖へのメチルアクリレートやメチルメタアクリレート、スチレンなどビニルモノマーのグラフト重合体も開発されたが、製造価格の上昇に見合う性能向上は認められず、また、ビニルモノマー部分は生分解性を示さなかった。

【0007】

天然アミロースは化学架橋で膨潤度を制御することが困難である。

上述のような理由から、天然アミロースの工業的応用は進展しなかったものと思われる。

【0008】

酵素の作用によりグルコース残基を連結して $\alpha-1, 4$ -グルカンを合成する方法(酵素合成法)は、いくつか公知である。

【0009】

一例として、スクロースを基質として、アミロスクラーゼ(amylosucrase、EC 2.4.1.4)を作用させる方法がある(以降、AMSU法と略す)。AMSU法で得られる $\alpha-1, 4$ -グルカンは低重合度である。高度に精製されたアミロスクラーゼを用いて製造される $\alpha-1, 4$ -グルカンであっても、分子量は8,941Daであると報告されている(Montalkら、FEBS Letters 471、第219~223頁(2000年);非特許文献1)。

【0010】

AMSU法で分散度が小さい、すなわち分子量分布が狭い $\alpha-1, 4$ -グルカンが得られたとしても、その平均分子量は上述のように小さい。分子量が数万Da以下の $\alpha-1, 4$ -グルカンは非常に結晶性が高く、成型物を単独で製造することは非常に困難であり、仮に製造できたとしても、十分な強度特性を有するものにはならない。

【0011】

酵素合成の別の方法として、グルカンホスホリラーゼ(α -glucan phosphorylase、EC 2.4.1.1;通常、ホスホリラーゼという)を用いる方法がある。このような方法には、ホスホリラーゼのみを基質(グルコース-1-リン酸)に作用させてそのグルコシル基をプライマー(例えば、マルトヘプタオース)に転移する方法(GP法と呼ばれる)およびホスホリラーゼに加えてスクロースホスホリラーゼを用いることによってスクロースからG-1-Pを合成してこのG-1-Pのグルコシル基をプライマーに転移する方法(SP-GP法と呼ばれる)がある(例えば、国際公開第WO02/097107号パンフレット(特許文献1)を参照のこと)。

【0012】

WO02/06507号パンフレット(特許文献2)は、重量平均分子量100kDa以上、分子量分布(Mw/Mn)1.25以下の酵素合成アミロースを原料とする、成型物を開示している。この酵素合成アミロースは、強度特性の劣るアミロペクチンを含まず、その上、天然アミロースにはない完全直鎖構造の100%アミロースから構成されている。また、酵素合成アミロースは、その分子量と分子量分布も天然のアミロースには期待できない1.25以下の狭い分子量分布を持つように分子設計をすることができる。このため透明性、加工性及び強度特性にすぐれた成型物が製造できる。

【0013】

しかしながら、重量平均分子量 100 kDa 以上の酵素合成アミロースは、比較的水溶性が高く、ゲル化に時間がかかるため、成型が困難であるという問題があった。

【0014】

【特許文献1】国際公開第WO02/097107号パンフレット（第127頁—第134頁）

【特許文献2】国際公開第WO02/06507号パンフレット（第22頁および23頁）

【非特許文献1】Montalkら、FEBS Letters 471、2000年、第219～223頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記問題点の解決を意図するものであり、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを含む成型物の優れた製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記課題を解決するために、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンの成型方法について、鋭意研究を重ねた結果、それ自身は成型物の製造には適していない、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカン溶液に添加することにより、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカン溶液が容易にゲル化することを見出し、これに基づいて本発明を完成させた。

【0017】

本発明の成型物は、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物を含む。ここで低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が180以上620未満であって分散度が1.25以下であり、該高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が620以上37000未満であって分散度が1.25以下である。

【0018】

1つの実施形態では、前記 $\alpha-1$, 4-グルカンが、酵素合成 $\alpha-1$, 4-グルカンであり得る。

【0019】

1つの実施形態では、前記 $\alpha-1$, 4-グルカン修飾物の修飾が、エステル化、エーテル化および架橋からなる群より選択される化学修飾であり得る。

【0020】

1つの実施形態では、前記低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、前記高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比が、99:1～25:75であり得る。

【0021】

1つの実施形態では、前記低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、前記高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比が、99:1～50:50であり得る。

【0022】

1つの実施形態では、前記低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、前記高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比が、99:2～75:25であり得る。

【0023】

1つの実施形態では、前記成型物が、フィルム、シート、繊維またはその他の成型物であり得る。

【0024】

1つの実施形態では、前記成型物が、ハードカプセル、ソフトカプセルまたはシームレス

カプセルであり得る。

【0025】

1つの実施形態では、前記成型物が、塗料、皮膜であり得る。

【0026】

1つの実施形態では、前記成型物が、食品または食品添加物であり得る。

【0027】

1つの実施形態では、前記成型物が、動物用飼料であり得る。

【0028】

本発明の成型物の製造方法は、低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物を含有する液体に対し、低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物を添加することにより、当該液体をゲル化させることを特徴とする、方法である。

【0029】

本発明の成型物の製造方法は、低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物とともに含有する高温に保持された流動性液体を、冷却することによりゲル化させることを特徴とする、方法である。

【0030】

本発明の成型物の製造方法は、低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物とともに含有するアルカリ性の流動性液体を、中和することによりゲル化させることを特徴とする、方法である。

【0031】

1つの実施形態では、前記 $\alpha-1$ 、4-グルカンが、酵素合成 $\alpha-1$ 、4-グルカンであり得る。

【0032】

1つの実施形態では、前記 $\alpha-1$ 、4-グルカン修飾物の修飾が、エステル化、エーテル化および架橋からなる群より選択される化学修飾であり得る。

【0033】

1つの実施形態では、前記高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物との成型物における重量比が、99:1~25:75であり得る。

【0034】

1つの実施形態では、前記高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物との成型物における重量比が、99:1~50:50であり得る。

【0035】

1つの実施形態では、前記高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物と、前記低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンまたはその修飾物との成型物における重量比が、99:2~75:25であり得る。

【発明の効果】

【0036】

高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンを含有する成型物の製造において、それ自身は成型物の製造には適していない、低分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカンを添加することにより、高分子量 $\alpha-1$ 、4-グルカン溶液を容易にゲル化することが可能となる。本発明によって、生分解性に優れた成型物が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

(用語の定義)

(分散度 M_w/M_n)

高分子化合物は、タンパク質のような特別の場合を除き、その由来が天然または非天然のいずれかであるかに関わらず、その分子量は単一ではなく、ある程度の幅を持っている。そのため、高分子化合物の分子量の分散程度を示すために、高分子化学の分野では通常、分散度 M_w/M_n が用いられている。分散度 M_w/M_n は、重量平均分子量 M_w に対する数平均分子量 M_n の比（すなわち、 M_w/M_n ）で表わされる。分散度は、その高分子化合物の分子量分布の幅広さの指標である。分子量が完全に単一な高分子化合物であれば M_w/M_n は 1 であり、分子量分布が広がるにつれて M_w/M_n は 1 よりも大きな値になる。本明細書中で「分子量」という用語は、特に断りのない限り重量平均分子量を指す。

【0038】

用語「成型物」とは、本明細書中で用いられる場合、フィルム、繊維やシート及び容器・包装材料などの成型物、カプセル、塗料、食品、食品添加物、飼料などをさす。本明細書中の「成型物」の概念には、「錠剤」は含まれない。

【0039】

用語「 $\alpha-1, 4$ -グルカン」とは、本明細書中で用いられる場合、本明細書中では「 $\alpha-1, 4$ -グルカン」とは、D-グルコースを構成単位とする糖であって、 $\alpha-1, 4$ -グルコシド結合のみによって連結された糖単位を少なくとも 2 糖単位以上有する糖をいう。 $\alpha-1, 4$ -グルカンは、直鎖状の分子である。 $\alpha-1, 4$ -グルカンは、直鎖状グルカンとも呼ばれる。1 分子の $\alpha-1, 4$ -グルカンに含まれる糖単位の数、重合度という。本明細書中で「重合度」という用語は、特に断りのない限り重量平均重合度を指す。 $\alpha-1, 4$ -グルカンの場合、重量平均重合度は、重量平均分子量を 162 で割ることによって算出される。

【0040】

本発明で用いられる高分子量の $\alpha-1, 4$ -グルカンは、当該分野で公知の方法で作製され得る。好ましくは、公知の酵素合成法によって作製される。このような酵素合成法の例としては、グルカンホスホリラーゼ (α -glucan phosphorylase、EC 2.4.1.1；通常、ホスホリラーゼという) を用いる方法が挙げられる。ホスホリラーゼは、加リン酸分解反応を触媒する酵素である。

【0041】

ホスホリラーゼを用いた酵素合成法の一例は、ホスホリラーゼを作用させて、基質であるグルコース-1-リン酸（以降、G-1-P という）のグルコシル基を、プライマーとして用いられる例えばマルトヘプタオースに転移する方法（以降、GP 法という）である。GP 法は、原料である G-1-P が高価であるため、 $\alpha-1, 4$ -グルカンを工業的に生産するにはコストがかかるが、糖単位を $\alpha-1, 4$ -グルコシド結合のみで逐次結合させることにより 100% 直鎖の $\alpha-1, 4$ -グルカンが得られるという顕著な利点がある。GP 法は、当該分野で公知である。

【0042】

ホスホリラーゼを用いた酵素合成法の別の例は、スクロースを基質とし、例えば、マルトオリゴ糖をプライマーとして用い、これらに無機リン酸の存在下でスクロースホスホリラーゼ (sucrose phosphorylase、EC 2.4.1.7) とグルカンホスホリラーゼとを同時に作用させることによって $\alpha-1, 4$ -グルカンを酵素合成する方法（以降、SP-GP 法という）である。SP-GP 法は、GP 法と同様 100% 直鎖の $\alpha-1, 4$ -グルカンの分子量を自由に制御して製造できることに加え、安価なスクロースを原料とすることで、製造コストをより低くできるという利点を有する。SP-GP 法は当該分野で公知である。SP-GP 法の効率的な生産方法は、例えば、国際公開第 WO 02/097107 号パンフレットに記載される。本発明で用いられる高分子量の $\alpha-1, 4$ -グルカンは、このパンフレットに記載される方法に従って製造され得る。

【0043】

一方、上記のAMSU法も、酵素を用いた $\alpha-1$, 4-グルカン合成法ではあるが、得られる $\alpha-1$, 4-グルカンは、極めて低重合度（約9 kDa未満）となり、本発明の高分子量の $\alpha-1$, 4-グルカンの製造には適さない。

【0044】

上記GP法および／またはSP-GP法を採用して酵素合成された高分子量の酵素合成 $\alpha-1$, 4-グルカンは次のような特徴を有する：

- (1) 分子量分布が狭い (M_w/M_n が1.1以下) ；
- (2) 製造条件を適切に制御することによって任意の重合度（約60～約37000）のものが得られる；
- (3) 完全に直鎖であり、天然澱粉から分画したアミロースに認められるわずかな分岐構造がない；
- (4) 天然澱粉と同様にグルコース残基のみで構成されており、 $\alpha-1$, 4-グルカンも、その分解中間体も、そして最終分解物に至るまで生体に対して毒性がない；および
- (5) 必要に応じて澱粉と同様の化学修飾が可能である。

【0045】

上記GP法および／またはSP-GP法を採用して酵素合成された酵素合成 $\alpha-1$, 4-グルカンは、製造条件によって分子量および結晶形が異なる。GP法およびSP-GP法による $\alpha-1$, 4-グルカンの製造においては、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを合成する条件では反応液中に生成物の $\alpha-1$, 4-グルカンが沈殿するのに対し、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを合成する条件では生成した $\alpha-1$, 4-グルカンは可溶化したままである。その境界は、合成条件によって変動し得るが、一般に、重合度約620（分子量約100 kDa）程度である。天然澱粉からアミロースを分離する場合には、得られるアミロースのこのような分子量の制御ができない。

【0046】

用語「低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカン」とは、本明細書中で用いられる場合、重合度が620未満の $\alpha-1$, 4-グルカンをいう。

【0047】

用語「高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカン」とは、本明細書中で用いられる場合、重合度が620以上の $\alpha-1$, 4-グルカンをいう。

【0048】

用語「修飾物」とは、本明細書中で用いられる場合、対象物に対して化学的に修飾を施すことによって得られるものをいう。このような修飾の例としては、エステル化、エーテル化および架橋が挙げられる。

【0049】

エステル化は、例えば、 $\alpha-1$, 4-グルカンを各種溶媒中でまたは無溶媒で、エステル化試薬（例えば、酸無水物、有機酸、酸塩化物、ケテンまたは他のエステル化試薬）と反応させることによって行われ得る。このようなエステル化によって、例えば、酢酸エステル、プロピオン酸エステルなどのアシル化エステルが得られる。

【0050】

エーテル化は、例えば、 $\alpha-1$, 4-グルカンを、アルカリ存在下でエーテル化剤（例えば、ハロゲン化アルキル、硫酸ジアルキルなど）と反応させることによって行われ得る。このようなエーテル化によって、例えば、カルボキシメチルエーテル、ヒドロキシプロピルエーテル、ヒドロキシメチルエーテル、メチルエーテル、エチルエーテルが得られる。

【0051】

架橋は、例えば、 $\alpha-1$, 4-グルカンを、架橋剤（ホルマリン、エピクロロヒドリン、グルタルアルデヒド、各種ジグリシジルエーテル、各種エステルなど）と反応させることによって行われ得る。

【0052】

(1. 成型物)

本発明の成型物は、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物とからなる。

【0053】

本発明の成型物に含まれる低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が180以上620未満であって分散度が1.25以下である。

【0054】

本発明の成型物に含まれる高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が620以上37000未満であって分散度が1.25以下である。

【0055】

これらの低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンおよび高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、好ましくは、酵素合成 $\alpha-1$, 4-グルカンである。

【0056】

本発明の成型物は、非修飾の $\alpha-1$, 4-グルカンであってもよく、あるいは、 $\alpha-1$, 4-グルカンの修飾物であってもよい。成型物が $\alpha-1$, 4-グルカンの修飾物である場合、修飾は、エステル化、エーテル化および架橋からなる群より選択される化学修飾であることが好ましく、エーテル化であることがより好ましく、カルボキシメチル化であることが最も好ましい。カルボキシメチル化のような化学修飾をすると、水溶性が強まるといふ利点がある。成型物に耐水性を付与するためには、アセチル化などの疎水性置換基の導入が望ましい。このような化学修飾を単独であるいは組み合わせて施すことにより、 $\alpha-1$, 4-グルカンの親水性、疎水性、水に対する溶解性、粘度などを変化させることができる。成型物の特性に応じてこれらの化学修飾した $\alpha-1$, 4-グルカンを選択することができる。

【0057】

本発明の成型物は、特定の重量平均重合度であって分散度が1.25以下である低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンと、特定の重量平均重合度であって分散度が1.25以下である高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンとを混合することによって製造され得る。本発明の成型物は、2種以上の $\alpha-1$, 4-グルカンを混合することによって製造される。本発明の成型物は、例えば、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、8種以上、9種以上、10種以上などの複数種類の $\alpha-1$, 4-グルカンを混合することによっても製造され得る。しかし、あまりにも多数の種類の $\alpha-1$, 4-グルカンを混合すると、互いの有する特性を妨害する場合があるので、このように混合される $\alpha-1$, 4-グルカンの種類は好ましくは5種類以下、より好ましくは4種類以下、さらに好ましくは3種類以下、最も好ましくは2種類である。

【0058】

本発明の1つの実施形態の成型物においては、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比は、好ましくは99:1~25:75である。ここで、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンの比率が高いほど、成型物の強度や柔軟性が高くなる。低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンの比率が高いほど、成型物の強度や柔軟性が低くなり、もろいものとなる。低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンの添加量を増やすことにより、成型速度を早めることができる。

【0059】

(2. 成型物の製造方法)

本発明の成型物の製造方法は、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物を含有する液体に対し、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物を添加することにより、当該液体をゲル化させることを特徴とする、方法である。

【0060】

本発明の成型物の製造方法は、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高

子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物とともに含有する高温に保持された流動性液体を、冷却することによりゲル化させることを特徴とする、方法である。

【0061】

本発明の成型物の製造方法は、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量グルカンまたはその修飾物を含有する成型物の製造方法であって、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物とともに含有するアルカリ性の流動性液体を、中和することによりゲル化させることを特徴とする、方法である。

【0062】

本発明の製造方法に利用される低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が180以上620未満であって分散度が1.25以下である。

【0063】

本発明の製造方法に利用される高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が620以上37000未満であって分散度が1.25以下である。

【0064】

これらの低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンおよび高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、好ましくは、酵素合成 $\alpha-1$, 4-グルカンである。

【0065】

本発明で使用される $\alpha-1$, 4-グルカンは、非修飾の $\alpha-1$, 4-グルカンであつてもよく、あるいは、 $\alpha-1$, 4-グルカンの修飾物であつてもよい。成型物が $\alpha-1$, 4-グルカンの修飾物である場合、修飾は、エステル化、エーテル化および架橋からなる群より選択される化学修飾であることが好ましく、エーテル化であることがより好ましく、カルボキシメチル化であることが最も好ましい。カルボキシメチル化のような化学修飾をすると、水溶性が強まるという利点がある。成型物に耐水性を付与するためには、アセチル化などの疎水性置換基の導入が望ましい。このような化学修飾を単独であるいは組み合わせて施すことにより、 $\alpha-1$, 4-グルカンの親水性、疎水性、水に対する溶解性、粘度などを変化させることができる。成型物の特性に応じてこれらの化学修飾した $\alpha-1$, 4-グルカンを選択することができる。

【0066】

本発明で使用される $\alpha-1$, 4-グルカンは、特定の重量平均重合度であつて分散度が1.25以下である低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンと、特定の重量平均重合度であつて分散度が1.25以下である高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンとを混合することによって成型物が得られる。高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、水溶性が高く、ゲル化に時間がかかる。しかしながら高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンから得られた成型物は、強度や柔軟性に優れている。一方、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、結晶性が高く、それ自身では成型物を作ることが困難である。高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンと低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを任意の割合でブレンドすることにより、強度や柔軟性に優れた成型物を、すばやく作ることができる。

【0067】

本発明の1つの実施形態の製造方法においては、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物との重量比は、好ましくは99:1~25:75である。ここで、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンの比率が高いほど、成型物の強度や柔軟性が高くなる。低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンの比率が高いほど、成型物の強度や柔軟性が低くなり、もろいものとなる。低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンの添加量を増やすことにより、成型速度を早めることができる。

【0068】

以下、実施例及び試験例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。

【0069】

なお、試験例において、馬鈴薯塊茎由来の精製グルカンホスホリラーゼの調整方法、*Streptococcus mutans*由来スクロースホスホリラーゼの調整方法、 α -1,4-グルカンの収率(%)の計算方法、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)の測定方法は、特開2002-345458に記載の方法に従った。具体的に、合成したグルカンの分子量は次のように測定した。まず、合成したグルカンを1N水酸化ナトリウムで完全に溶解し、適切な量の塩酸で中和した後、グルカン約300 μ g分を、示差屈折計と多角度光散乱検出器を併用したゲル濾過クロマトグラフィーに供することにより重量平均分子量を求めた。詳しくは、カラムとしてShodex

SB806M-HQ(昭和電工製)を用い、検出器としては多角度光散乱検出器(DAWN-DSP、Wyatt Technology社製)および示差屈折計(Shodex RI-71、昭和電工製)をこの順序で連結して用いた。カラムを40℃に保ち、溶離液としては0.1M硝酸ナトリウム溶液を流速1mL/分で用いた。得られたシグナルを、データ解析ソフトウェア(商品名ASTRA、Wyatt Technology社製)を用いて収集し、同ソフトを用いて解析することにより、重量平均分子量、数平均分子量を求めた。

【0070】

フィルムの引張強度は以下の方法で測定した。幅12.7mm×長さ152.4mmの大きさの試験片を26℃、相対湿度55%の恒温恒湿室に1日静置したのち、同じ場所で引張試験を行った。引張試験機(島津製作所製

オートグラフAGS-H)にあらかじめ厚みを測定した試験片を、持ち手間距離が100mmになるように固定し、10mm/minの速度で破断するまで引張った。各試験片について5本の試験結果を平均し、持ち手内部で切断した場合は除外した。引張強度は破断時の荷重をフィルムの断面積で割って求めた。また伸びは、破断時の持ち手間距離から初期の持ち手間距離を差し引いた値を、初期の持ち手間距離で割って求めた。モノフィラメントの引張強度もフィルムと同様の方法で測定した。ただし持ち手間距離は20mmで、10本の試験結果を平均した。

【0071】

ハードカプセルの圧縮試験は以下の方法で行った。レオメーター(FUDOH RT-2002D・D)の試料台上に、局方乳糖200M(五協産業)を充填したハードカプセルを横向きに置き、直径20mmの円盤状アダプターとの間に挟んだ。試料台を60mm/minの速さで3mm上昇させて圧縮し、再び降下させた。これを5回繰り返したのち、カプセルの割れやへこみの状況を観察した。同じサンプルにつき5錠のカプセルを試験した。

【実施例1】

【0072】

(試験例1： α -1,4-グルカンの合成)

6mMリン酸緩衝液(pH7.0)、106mMスクロース、及び種々の濃度のマルトオリゴ糖混合物(880, 132, 8.8 mg/リットル)を含有する反応液(1リットル)に、馬鈴薯塊茎由来の精製グルカンホスホリラーゼ(1単位/mL)と、*Streptococcus mutans*由来スクロースホスホリラーゼ(1単位/mL)を加えて37℃で16時間保温し、反応終了後、生成した α -1,4-グルカンの収率(%), 重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)を決定した。各結果を下記の表1に示す。

【0073】

表1によれば、スクロースとプライマー(すなわちマルトオリゴ糖混合物)との濃度比を変化させることにより、Mw11.0 ~ 780.5 kDaまでの α -1,4-グルカンが得られた。 α -1,4-グルカンの分子量分布(Mw/Mn)はいずれも狭かった(全て1.05以下)。

【0074】

【表1】

試料	マルトオリゴ糖混合物 (mg/リットル)	収率 (%)	Mw (kDa)	Mw / Mn
1	880	90.2	30.2	1.03
2	132	87.9	108.2	1.02
3	8.8	84.0	780.5	1.01

【0075】

(実施例1: フィルム作製)

試験例1の試料1と2の粉末を重量比で50:50に混合し、これを15gとり、1規定の水酸化ナトリウム溶液85gに溶解して原液とした。原液をガラス板上に厚みが約0.6mmになるように広げ、これを1規定の塩酸溶液を入れたバットに約1分沈めてゲル化させた。得られたフィルム状のゲルを流水で洗浄後、50℃の棚式乾燥機で乾燥して厚さ50 μ mの透明なフィルムを得た。同様に試料1と3の粉末からも、同じ方法でフィルムを作製した。

【0076】

(比較例1)

試験例1の試料1、2および3の α -1,4-グルカンを単独で用いた以外は実施例1と同じ方法でフィルムを作製した。試料1は、凝固したフィルム状のゲルが脆くひび割れが生じるため、乾燥ができなかった。試料2からは透明なフィルムが得られた。試料3は塩酸溶液中で凝固せずに拡散し、フィルムが得られなかった。また試料1と市販コーンスターチを重量比で50:50で混合し、実施例1と同じ方法でフィルムを作製した。

【実施例2】

【0077】

(実施例2: フィルム引張強度測定)

実施例1および比較例1で得られたフィルムの強度測定を行った。結果を表2に示す。表2によれば、比較例の試料2単独のフィルムと比べると実施例のフィルムは引張強度と伸びがともに向上した。特に高重合度の試料3を混合したフィルムは柔軟性が増し、伸びが試料2を混合したものよりも大きくなった。また試料1の α -1,4-グルカンとコーンスターチを混合したフィルムは、 α -1,4-グルカンを混合したものに比べ強度は低くなった。

【0078】

【表2】

	試料	引張強度 (MPa)	伸び (%)
実施例	1+2 混合 (50:50)	65	15
	1+3 混合 (50:50)	69	41
比較例	2 単独	38	7
	1+コーンスターチ (50:50)	25	9

【実施例3】

【0079】

(実施例3: モノフィラメントの作製)

モノフィラメントは、図1に示す湿式紡糸装置で作製した。実施例1と同様に1規定の水酸化ナトリウムに溶解した α -1,4-グルカンの原液(1)を、ギアポンプ(2)で口金(3)から1規定塩酸溶液槽(4)に押出して凝固させる。これを洗浄槽(5)で水洗した後、(6)の巻取り装置で巻き取り乾燥する。原液には試験例1で得られた試料1と2の α -1,4-グルカン50:50

で混合したもの、試料1と3を75:25で混合したものあるいは50:50、25:75の割合で混合したものを用い、直径30~80 μ mのモノフィラメントを得た。

【0080】

(比較例2)

試験例1の試料1、2および3の α -1,4-グルカンを単独で用いた以外は実施例1と同じ方法でモノフィラメントを作製した。試料1および2は、乾燥前のフィラメントが脆いために巻取り時に切断が起こり、長さ1m以上のモノフィラメントを得ることができなかった。試料3は塩酸溶液中で凝固せずに拡散したため、モノフィラメントが得られなかった。

【実施例4】

【0081】

(実施例4:モノフィラメントの強度測定)

実施例3および比較例2で得られたモノフィラメントの強度測定を行った。結果を表3に示す。単一重合度の α -1,4-グルカンから得られたモノフィラメントに比べて実施例のモノフィラメントの強度と伸びは大きく、特に試料3の高重合度 α -1,4-グルカンと混合したものは強靱で柔軟性があった。

【0082】

【表3】

	試料	引張強度 (MPa)	伸び (%)
実施例	1+2 混合 (50:50)	85	7.9
	1+3 混合 (75:25)	121	11.2
	1+3 混合 (50:50)	133	25.6
	1+3 混合 (25:75)	175	48.0
比較例	1 単独	28	2.1
	2 単独	37	4.6

【実施例5】

【0083】

(実施例5:ハードカプセル作製)

試験例1の試料1と2の粉末を重量比で50:50に混合した。これを20gとり、1規定の水酸化ナトリウム溶液80gに溶解して原液とした。原液に直径7.0mmあるいは6.7mmの先が半球状のステンレス円柱ピンを浸漬したのちに引き上げた。そのまま1規定の塩酸溶液につけて凝固させ、水洗後40℃で乾燥したのちに径の異なるものを嵌めあわせてハードカプセルを得た。

【0084】

(比較例3)

試験例1の試料1、2および3の α -1,4-グルカンを単独で用いた以外は実施例1と同じ方法でハードカプセルを作製した。また試料1と市販コーンスターチを重量比で50:50で混合し、同様にカプセルを作製した。試料1の α -1,4-グルカンを単独で用いた場合は乾燥時の収縮によってひび割れが生じた。試料3ではピンを塩酸溶液に漬けても凝固せずに流れたため、カプセルが得られなかった。

【実施例6】

【0085】

(実施例6:ハードカプセル圧縮試験)

実施例5および比較例3で得られたハードカプセルの圧縮試験を行った。結果を表4に示す。表4によれば、試料2の α -1,4-グルカンを単独で用いたカプセルは圧縮によってひび割れが生じた。また α -1,4-グルカンの代わりにコーンスターチを用いたカプセルは、ひび割れは生じないものの潰れたのちに元の形状に戻らなかった。

【0086】

【表 4】

	試料	くり返し圧縮後の状態
実施例	1+2 混合 (50 : 50)	ひび割れなし
	1+3 混合 (50 : 50)	ひび割れなし
比較例	2 単独	ひび割れあり
	1+コーンスターチ (50:50)	潰れたのち復元せず

【産業上の利用可能性】

【0087】

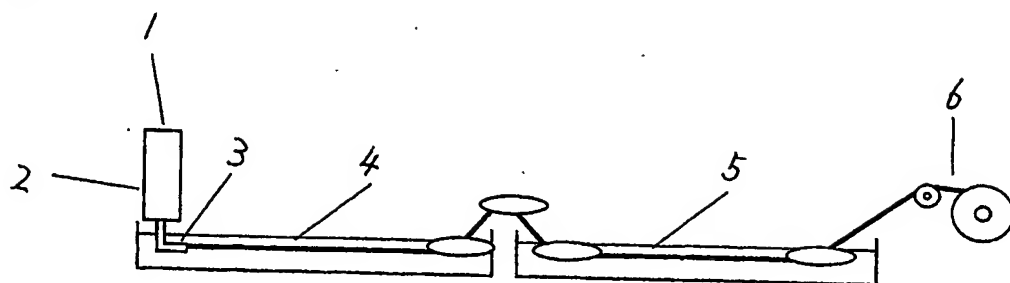
本発明により、 α -1, 4-グルカンを含有する成型物の効率的な製造が可能となる。さらに本発明の成型物の製造方法は、フィルム、繊維、塗料、食品、カプセルの成型方法として産業利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図 1】本発明に係る湿式紡糸装置の図である。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを含む成型物の優れた製造方法を提供すること。

【解決手段】低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物と、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンまたはその修飾物を含む成型物。低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が180以上620未満であって分散度が1.25以下であり、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンは、重合度が620以上37000未満であって分散度が1.25以下である成型物。高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを含む成型物の製造方法であって、低分子量 $\alpha-1$, 4-グルカンを、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカン溶液に添加することにより、高分子量 $\alpha-1$, 4-グルカン溶液を容易にゲル化させることを利用する方法。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-272593
受付番号	50301142084
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 10 月 22 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000000228
【住所又は居所】	大阪府大阪市西淀川区歌島 4 丁目 6 番 5 号
【氏名又は名称】	江崎グリーコ株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	591173213
【住所又は居所】	奈良県橿原市雲梯町 594 番地
【氏名又は名称】	三和澱粉工業株式会社

特願 2003-272593

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000228]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市西淀川区歌島4丁目6番5号

氏 名

江崎グリコ株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 7 2 5 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 1 7 3 2 1 3]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

奈良県橿原市雲梯町 5 9 4 番地

氏 名

三和澱粉工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.